


Long persistence luminescent silicate material and its producing method

Publication number: CN1194292
Publication date: 1998-09-30
Inventor: XIAO ZHIGUO (CN); XIAO ZHIQIANG (CN)
Applicant: XIAO ZHIGUO (CN)
Classification:
- **International:** C09K11/79; C09K11/77; (IPC1-7): C09K11/79
- **European:**
Application number: CN19981005078 19980320
Priority number(s): CN19981005078 19980320; CN19971003524 19970326

Also published as:

 CN1062581C (C)

Report a data error here

Abstract of CN1194292

The silicate material has the chemical composition expression of $aMO.bM'O.cSiO2.dR:Rux.Lny$, where M is one or more of Sr, Ca, Ba, Zn; M' is one or more of Mg, Cd, Be; R is $B2O3$ and/or $P2O5$; Ln is one or more of Nd, Dy, Ho, Tm, La, Pr, Tb, Ce, Mn, Bi, Sn and Sb; and a, b, c, d, x and y are molar coefficients, a is 0.6-6, b 0-5, c 1-9, d 0-0.7, x 0.00001-0.2 and y 0-0.3. After absorbing short wavelength light, the said material has luminescent effect of long-term persistence.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.CI⁶

C09K 11/79



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98105078.6

[43]公开日 1998 年 9 月 30 日

[11] 公开号 CN 1194292A

[22]申请日 98.3.20

[30]优先权

[32]97.3.26 [33]CN[31]97103524.5

[32]97.12.3 [33]CN[31]97123325.X

[71]申请人 肖志国

地址 116025辽宁省大连市甘井子区七贤岭火炬
路 10 号大连路明光源有限公司

共同申请人 肖志强

[72]发明人 肖志国 肖志强

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 硅酸盐长余辉发光材料及其制造方法

[57]摘要

一种硅酸盐长余辉发光材料,其主要化学组成表示式为: $aMO \cdot bM' O \cdot cSiO_2 \cdot dR$; Eux、Lny, 其中 M 选自 Sr、Ca、Ba、Zn 中的一种或多种元素; M' 选自 Mg、Cd、Be 中的一种或多种元素; R 选自 B_2O_3 、 P_2O_5 中的一种或二种成分; Ln 选自 Nd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sn、Sb 中的一种或多种元素; a、b、c、d、x、y 为摩尔系数, 其中: $0.6 < a < 6$, $0 < b < 5$, $1 < c < 9$, $0 < d < 0.7$, $0.00001 < x < 0.2$, $0 < y < 0.3$; 该材料吸收短波光后, 具有长时间余辉发光效果。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种长余辉发光材料,其特征为主要含有硅酸盐和激活剂离子,其主要化学组成表示式为: $aMO \cdot bM'O \cdot cSiO_2 \cdot dR:Eu_x, Ln_y$,其中M选自Sr、Ca、Ba、Zn中的一种或多种元素;M'选自Mg、Cd、Be中的一种或多种元素;R选自 B_2O_3 、 P_2O_5 中的一种或二种成分;Ln选自Nd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sn、Sb中的一种或多种元素;a、b、c、d、x、y为摩尔系数,其中: $0.6 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 5$, $1 \leq c \leq 9$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0.00001 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$;该材料在500nm以下短波光激发下,发出420~650nm的发射光谱,峰值为450~580nm,可呈现兰、兰绿、绿、绿黄、黄颜色长余辉发光。

2. 如权利要求1所述的长余辉发光材料,其特征为化学组成表示式中的M选自Sr、Ca中的一种或二种元素;M'为Mg;Ln选自Nd、Dy、Ho、Bi、Sn中的一种或多种元素,其中: $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, $0 < d \leq 0.4$;R选自 B_2O_3 、 P_2O_5 中的一种或二种成分。

3. 如权利要求2所述的长余辉发光材料,其特征为M、M'中元素的0~40%摩尔可以被Ba、Zn、Cd、Be取代。

4. 如权利要求1或2所述的长余辉发光材料,其特征为材料主要化合物为: $M_2MgSi_2O_7$ 或 $M_3MgSi_2O_8$,其中M为 $Sr_{1-z}Ca_z$, $0 \leq z \leq 1$ 。

5. 如权利要求1或2所述的长余辉发光材料,其特征为主要化学表示式为: $M_2MgSi_2O_7:Eu, Ln$ 或 $M_3MgSi_2O_8:Eu, Ln$,其中M为 $Sr_{1-z}Ca_z$, $0 \leq z \leq 1$ 。

6. 如权利要求1或2所述的长余辉发光材料,其特征为材料的主要化学表示式为: $M_2MgSi_2O_7:Eu, Ln$ 或 $M_3MgSi_2O_8:Eu, Ln$,其中M为 $Sr_{1-z}Ca_z$, $0 \leq z \leq 1$, Ln选自Nd、Dy、Ho、Sn、Bi中的一种或多种元素。

7. 如权利要求1所述的长余辉发光材料,其特征为材料的主要化学表示式为: $Ba_5Si_8O_{21}:Eu, Dy$ 。

8. 如权利要求1所述的长余辉发光材料, 其特征为材料的主要化学表示式为: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Dy 、 Mn 。

9. 如权利要求1所述的长余辉发光材料的制造方法, 其特征为所用原料中元素摩尔配比为:

$\text{M}: 0.6 \sim 6$ $\text{R}: 0 \sim 0.7$ 以 B_2O_3 、 P_2O_5 计

$\text{M}': 0 \sim 5$ $\text{Eu}: 0.00001 \sim 0.2$

$\text{Si}: 1 \sim 9$ $\text{Ln}: 0 \sim 0.3$

其中: M 代表 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Zn 中的一种或多种元素的化合物;

M' 代表 Mg 、 Cd 、 Be 中的一种或多种元素的化合物;

R 代表 B 、 P 中的一种或二种元素的化合物;

Ln 代表 Nd 、 Dy 、 Ho 、 Tm 、 La 、 Pr 、 Tb 、 Ce 、 Mn 、 Bi 、 Sn 、 Sb 中一种或多种元素的化合物;

Si 代表 Si 的化合物;

Eu 代表 Eu 的化合物;

M 、 M' 、 Ln 、 Eu 的化合物是分别用它们所代表元素的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硼酸盐、醋酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或其氧化物、氢氧化物、卤化物, Si 的化合物是使用 SiO_2 、硅酸、硅胶或硅酸盐, R 是硼、磷的化合物; 制造工艺为高温固相反应法, 将上述原料按摩尔配比称取, 研细并混合均匀, 在还原气氛下, 于 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 烧结 $2\sim 50\text{h}$, 后经冷却、粉碎、过筛而成。

10. 如权利要求9所述的长余辉发光材料的制造方法, 其特征为所述的还原气氛为氢气、氨气、氮气和氢气或碳粒存在下。

11. 如权利要求9所述的长余辉发光材料的制造方法, 其特征为可在混合原料中加入占原料重量 $0\sim 15\%$ 的 NH_4Cl 、 NH_4F 、 Li_2CO_3 、 SrF_2 、 CaF_2 、 CaSO_4 、 SrSO_4 、 SrHPO_4 或 CaHPO_4 参与固相反应。

12. 如权利要求9所述的长余辉发光材料的制造方法, 其特征为 M' 为 Mg 元素, 使用原料为碱式碳酸镁。

说明书

硅酸盐长余辉发光材料及其制造方法

本发明是长余辉发光材料，特别涉及的是硅酸盐长余辉发光材料及其制造方法。

传统的 ZnS 系列长余辉发光材料自 19 世纪发明以来，经过不断的改进，已形成几个典型产品，如： $\text{ZnS}:\text{Cu}$ （绿色发光）， $(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ （兰色发光）， $(\text{ZnCd})\text{S}:\text{Cu}$ （黄橙发光），并应用于某些商业领域，但这类材料的缺点是稳定性差，在空气中易分解，在阳光照射下易变灰至黑，发光余辉时间短，一般在 0.5-2 小时以内，且发光亮度偏低，满足不了实用的要求。为了提高材料的发光亮度，延长余辉时间，人们先后在这类材料中添加了 Co、Ra、 H_3 等放射性元素，制成了放射发光长余辉材料，虽然使材料可持续发光并曾应用于航空仪表、钟表等领域，但由于放射性的污染且价格昂贵，使用范围受到极大限制。

九十年代初，发明了铝酸盐体系的长余辉发光材料，如中国专利公开号 CN1053807A 和中国专利 ZL92110744.7 所示，其发光亮度、长余辉性能、稳定性均显著优于上述的硫化物系列产品，已开始在生活用品、弱照明指示标牌、钟表等方面得到应用。但这类材料尚存在耐水性差，对原材料的纯度、形态要求高，生产成本较高，以及发光色单一等缺点，在一定程度上又不能很好地满足对长余辉发光材料的要求。

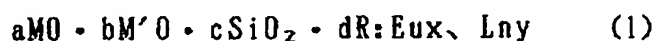
1968 年 T.L. Barry 曾发表过 $\text{Me}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和 $\text{Me}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{Me}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 的发光光谱和激发光谱研究结果 (J. Electrochem. Soc. V115 No. 7, 733-738, 1968 年; V115 No. 11, 1181-1184, 1968 年); 随后 T.L. Barry 又发表了 $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 的发光和激发光谱的研究结果 (J. Electrochem. Soc. V117 NO. 3, 381-385, 1970 年); 1968 年 Blasse, G. 等发表了 Fluorescence of Eu^{2+} activated silicates

(Philips Res.Rep.(1968),23(2),189-200)。但至今未见到具有较强长余辉性能的硅酸盐材料的报导。

针对以上现有技术的不足,本发明提供一种颜色多样、光谱范围宽,耐水性和稳定性优良,余辉强度高且时间长的硅酸盐系列长余辉发光材料。

本发明是继铝酸盐体系长余辉发光材料之后,又一种新型体系的长余辉发光材料,这就是以硅酸盐为基质、稀土离子和其它离子为激活剂,以及加入一定量的硼或磷的化合物促成长余辉性能提高的长余辉发光材料,在硅酸盐体系中实现了兰、绿、黄等多色长余辉发光特性。

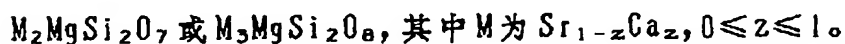
本发明长余辉发光材料的主要化学组成可用式(1)表示:



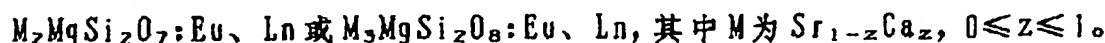
其中M选自锶(Sr)、钙(Ca)、钡(Ba)、锌(Zn)中的一种或多种元素;M'选自镁(Mg)、镉(Cd)、铍(Be)中的一种或多种元素;R选自 B_2O_3 、 P_2O_5 中的一种或二种成分;Ln选自钕(Nd)、镝(Dy)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镱(La)、镨(Pr)、铽(Tb)、铈(Ce)、镱(Mn)、铋(Bi)、锡(Sn)、锑(Sb)中的一种或多种元素,a、b、c、d、x、y为摩尔系数,其中 $0.6 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 5$, $1 \leq c \leq 9$, $0 \leq d \leq 0.7$, $0.00001 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.3$;该材料在500nm以下短波光激发下,发出420~650nm的发射光谱,峰值为450~580nm,可呈现兰、兰绿、绿、绿黄、黄等颜色长余辉发光。

根据本发明一种优选方案的长余辉发光材料,其中通式(1)中M选自Sr、Ca中的一种或二种元素;M'为Mg;Ln选自Nd、Dy、Ho、Bi、Sn中的一种或多种元素,其中: $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, $0 < d \leq 0.4$, R选自 B_2O_3 、 P_2O_5 中的一种或二种成分。

根据本发明一种长余辉发光材料,其中材料的主要化合物为:



根据本发明一种长余辉发光材料,其中材料的主要化学表示式为:



在制造本发明的长余辉发光材料时,采用含有表示式(1)中元素的化合物,一般选用原料中,M、M'、Ln、Eu的化合物是分别用它们所代表元素的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硼酸盐、醋酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或其氧化物、氢氧化物、卤化物等,Si的化合物是使用SiO₂、硅酸、硅胶或硅酸盐,R是硼、磷的化合物,所用原料中元素摩尔配比为:

M:0.6~6 R:0~0.7 以B₂O₃、P₂O₅计

M':0~5 Eu:0.00001~0.2

Si:1~9 Ln:0~0.3

其中:M代表Sr、Ca、Ba、Zn中的一种或多种元素的化合物;

M'代表Mg、Cd、Be中的一种或多种元素的化合物;

R代表B、P中的一种或二种元素的化合物;

Ln代表Nd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sn、Sb中的一种或多种元素的化合物;

Si代表Si的化合物;

Eu代表Eu的化合物。

其制造工艺采用高温固相反应法制成,将上述原料按摩尔配比称取,研细并混合均匀,混合时可用于混法,也可用加溶剂(如乙醇、丙酮等)混合后烘干,或采用化学反应熔胶—凝胶法,制得混合物料,装入坩埚容器中,放入高温炉中,在还原气氛下(如氢气(H₂)、氨气(NH₃)、氮气和氢气(N₂+H₂),碳粒(C粒)),于1100-1400℃,根据炉体容量和物料重量,烧结2至50小时,一般少量物料为2-5小时。为提高材料的质量,可在原料中加入少量其它化合物,如NH₄Cl、NH₄F、CaF₂、SrF₂、Li₂CO₃、CaSO₄、SrSO₄、SrHPO₄、CaHPO₄等。烧结后,经冷却、粉碎、过筛工序,根据使用要求,筛分成各级粒径材料。

本发明对样品进行发光余辉测量是将样品置于直径50mm、深5mm的圆盘中,在暗室保持10h以上,取出置于标准D65光源1000lx照度下,照射10min后用发光辉度计测其随时间变化的发光强度。测试的同时对现有技

术的比较样品在同一条件下激发，以比较样品为100，求取样品的相对余辉强度。兰色余辉比较样品为 $(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ ；黄色余辉比较样品为 $(\text{ZnCd})\text{S}:\text{Cu}$ ；绿、兰绿、绿黄余辉的比较样品为 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 。材料的晶体结构和化合物组成采用X-光衍射方式测得，测其X-光衍射数值，并与卡片值对照，确定其主要化合物。材料的发射光谱和激发光谱采用荧光光谱仪测试。

大量研究工作表明，在化学组成表示式(1)中，当M、M'中的元素不同，材料的长余辉发光颜色不同，材料的主要化合物不同；a, b, c的数值变化对材料的发光强度、化合物结构和发光颜色有一定的影响；R和Ln中的不同元素成分及系数d、x、y的数值变化对发光强度有明显的影响，而对主要化合物结构未见明显的影响。

表1给出了材料的发光颜色与M、M'及a、b有关部分试验结果。

表1 试验条件是选用表示式中 $c=2.5$, $d=0.1$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$, $x=0.005$, $y=0.04$ Ln=Nd, 还原气氛选用 $\text{N}_2(90\%)+\text{H}_2(10\%)$, 合成温度 $1250-1320^\circ\text{C}$, 时间4小时。

表1 发光颜色试验

试验	元素 系数	M: Sr a:	Ca	Ba	Zn	M': Mg b:	Cd	Be	发光 颜色
1		3	0			1			兰色
2		0	3			1			绿色
3		2	0			1			兰色
4		0	2			1			黄色
5		0.5	1.5			1			绿色
6		1.0	1.0			1			绿色
7		1.5	0.5			1			兰色
8		1	0			2			兰色
9		0	1			2			黄色
10		0.2	0.8			1.9	0.1		绿色
11		0.5	0.5			2			绿色
12		0.7	0.3			1.9		0.1	兰色
13		1	0			3			兰色
14		0	1			3			黄色
15		0.25	0.75			3.0			绿色
16		0.5	0.5			3.0			绿色
17		0.75	0.25			3			兰色
18		1	1.8	0.2		1			绿色
19		1.4	1.4		0.2	1			绿色
20		2.0	1			1			兰色
21		1.4	0.35			1.25			兰色
22		1.2	0.3			1.5			兰色
23		1.0	0.25			1.75			兰色
24		0.875	0.875			1.25			绿色
25		0.75	0.75			1.5			绿色
26		0.625	0.625			1.75			绿色
27		0.525	1.225			1.25			绿色
28		0.45	1.05			1.5			绿色
29		0.375	0.875			1.75			绿色
30		0.263	1.487			1.25			浅黄
31		0.225	1.275			1.5			浅黄
32		0.187	1.063			1.75			浅黄

当M代表Sr或Sr为其中主要元素, Ca、Ba、Zn为次要元素, M'代表Mg或Mg为其中主要元素, Cd、Be为次要元素时, 合成的材料经450nm以下短波光照射后呈现兰色—兰绿色长余辉发光颜色。实验表明a、b、c的不同数值, 对材料的发光强度和结构有一定影响, 当 $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, 材料呈现较强的兰色—兰绿色发光, 当 $1.5 \leq a \leq 2.4$, $0.6 \leq b \leq 2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$ 时, 从X-光衍射数据分析材料的主要化合物为 $Sr_2MgSi_2O_7$, 如图2所示; 当超出上述系数范围时, 材料中也可以出现

化合物 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 但其它化合物成分较多; 当 $2.7 \leq a \leq 3.3$, $0.8 \leq b \leq 1.2$, $1.7 \leq c \leq 2.3$ 时, 材料的主要化合物为 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, 如图 14 所示。

当 M 代表 Ca 或 Ca 为其中主要元素, Sr、Ba、Zn 为次要元素, M' 代表 Mg 或 Mg 为其中主要元素, Cd、Be 为次要元素时, 合成的材料经 500nm 以下短波光照射后呈现绿—黄色长余辉发光颜色。同样实验表明 a、b、c 的不同数值, 对材料的发光强度和结构有一定影响。当 $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, 材料呈现较强的绿—黄色发光, 当 $1.5 \leq a \leq 2.4$, $0.6 \leq b \leq 2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$ 时, 从 X-光衍射数据分析材料的主要化合物为 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 如图 6 所示; 当超出上述系数范围时, 材料中也可以出现化合物 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 但其它化合物成分较多; 当 $2.7 \leq a \leq 3.3$, $0.8 \leq b \leq 1.2$, $1.7 \leq c \leq 2.3$ 时, 材料的主要化合物为 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, 如图 16 所示。

当 M 代表 Sr 或 / 和 Ca, 为表示方便, 采用 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ 式表示, 其中 $0 \leq z \leq 1$, 或 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$ 为其中主要元素, Mg、Ba、Zn、Cd、Be 为次要元素时, M' 代表 Mg 或 Mg 为其主要元素, Sr、Ca 为次要元素时, 合成的材料随 z 值变化, 呈现兰—兰绿—绿—绿黄—黄色长余辉发光颜色变化。当 $z=0$ 为兰色, $z=1$ 为绿—黄色, $0 < z < 0.5$ 主要为兰绿—绿颜色, $0.5 < z < 1$ 主要为绿—绿黄颜色, $z=0.5$ 或附近时为绿色。同样 a、b、c 的不同数值, 对材料的发光强度和结构有一定影响, 当 $0.6 \leq a \leq 4$, $0.6 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 5$, 材料呈现较强的兰绿—绿—绿黄色发光, 当 $1.5 \leq a \leq 2.4$, $0.6 \leq b \leq 2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, 材料的主要化合物从 X-光衍射数据分析其衍射谱图与上述 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 谱图很相近, 结合表示式中元素配比, 因此推断为 $(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 化合物, 如图 9 所示; 当超出上述系数范围时, 材料中也可以出现 $(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的化合物, 但其它化合物成分较多。

参照发光学有关材料的表示式, 当材料的晶体结构尚不能确定时, 以该材料的主要成分表示, 即化学组成表示式表示; 当材料的主要化

合和晶体结构确定后，以化学表示式表示。

根据上述材料的化合物和晶体结构，本发明的这类材料主要化学表示式： $M_2MgSi_2O_7:Eu、Ln$ 或 $M_3MgSi_2O_8:Eu、Ln$ ，其中M为 $Sr_{1-z}Ca_z$ ， $0 \leq z \leq 1$ 。

当M代表Ba， $4 \leq a \leq 6$ ， $b=0$ ， $6 \leq c \leq 9$ ，材料呈现浅绿色长余辉发光，从X-光衍射数据确定主要化合物为 $Ba_5Si_6O_{21}$ 。本发明的这类材料主要化学表示式： $Ba_5Si_6O_{21}:Eu、Ln$ 。

当M代表Zn， $1 \leq a \leq 3$ ， $b=0$ ， $0.7 \leq c \leq 1.5$ ，材料呈现浅绿色长余辉发光，从X-光衍射分析数据确定主要化合物为 Zn_2SiO_4 。本发明的这类材料的主要化学表示式： $Zn_2SiO_4:Eu、Ln$ 。

当M代表 $Sr_{1-z}Ca_z$ ， $0 \leq z \leq 1$ ，M'代表Mg，其中M、M'的0~40%摩尔可被Ba、Zn、Cd、Be取代，材料具有长余辉的发光性能，尤其当Ba、Cd占5-20%摩尔时，材料具有良好的发光性能。

在化学组成表示式中，没有R或/和Ln元素（即d或/和y为零时），合成的材料也能发出余辉，有的组合有较强的余辉发光。但是当材料中有了R或/和Ln，其余辉发光强度有了显著的增强，当然其摩尔系数d和y的不同对余辉发光强度有一定影响。Ln中诸元素的加入，元素不同，发光强度不同，两个以上复合元素的掺入比单一元素的加入发光效果更好一些。

当 $y=0$ ，材料的化学组成表示式为 $aMO \cdot bM'O \cdot cSiO_2 \cdot dR:Eu_x$ ，铕(Eu)为激活剂，从材料的光谱分析，该材料的发射光谱是二价铕离子(Eu^{2+})的特征发射光谱，即铕为主激活剂，随着x数值不同，其长余辉发光强度呈现不同的变化，x的较佳范围是： $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 。

当 $y>0$ ，材料中增加Ln成份，实验表明，Ln成分中Nd、Dy、Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sn、Sb的一种或数种存在，对材料的长余辉发光强度产生不同程度的增强效果，尤其Nd、Dy、Ho、Bi、Sn效果显著，实验表明当 $0 < y \leq 0.3$ ，对材料均有明显的增强作用，如表2~10试验所示，按发光学理论，可做为共激活剂作用。

当 $d=0$ ，材料的化学组成表示式为 $aMO \cdot bM'O \cdot cSiO_2:Eu_x、Ln_y$ ，该材料呈现一定的长余辉发光效果，随着x、y值的改变，材料的长余辉发光强

度也呈一定的变化。

当 $d > 0$, R 成分的加入, 使材料的长余辉发光强度相对 $d = 0$ 时, 得到了显著提高, d 成分的原料可以是硼 (B) 或磷 (P) 的化合物, 如三氧化硼 (B_2O_3), 硼酸 (H_3BO_3), 五氧化二磷 (P_2O_5), 磷酸 (H_3PO_4), 磷酸氢二铵 ($(NH_4)_2HPO_4$), 磷酸二氢铵 ($NH_4H_2PO_4$) 等, 这些成分的加入, 提高了材料的长余辉发光强度; 降低了材料的合成温度, 改善了材料的合成质量, 合成材料粉体疏松, 成品率高。

R 成分对材料的发光影响见表 2。

表 2 试验选用兰绿色材料, 取 $M = Sr_{0.75}Ca_{0.25}$, $M' = Mg$, $R = B_2O_3$ 或 / 和 P_2O_5 , $Ln = Dy$, $a = 1.5$, $b = 1.5$, $c = 2.5$, $x = 0.01$, $y = 0.08$, 还原气氛为 NH_3 气, 合成温度为 $1280^\circ C$ 。

表 2 R、Ln 成分作用试验

序号	化 学 组 成 表 示 式	发光余辉相对强度	
		10'	60'
1	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 : Eu_{0.01}$	40.1	102
2	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_{0.01}$	114	176
3	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01}$	94.6	137
4	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01}$	121	182
5	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	772	1540
6	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	2541	4808
7	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	1724	3946
8	$1.5(Sr_{0.75}Ca_{0.25})O \cdot 1.5MgO \cdot 2.5SiO_2 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.05P_2O_5 : Eu_{0.01} Dy_{0.08}$	2638	4972

R 加入量对材料的发光影响如表 3 所示。

表 3 试验选用兰色和绿色材料, 其中实验 1~8 兰色材料取 $M = Sr$, $M' = Mg$, $a = 2$, $b = 1$, $c = 2$, $x = 0.004$, $R = B_2O_3$;

试验 9~14 为绿色材料, 其中 $M = Sr_{0.5}Ca_{0.5}$, $M' = Mg$, $a = 2$, $b = 1$, $c = 2.3$, $R = P_2O_5$, $Ln = Dy$, $x = 0.004$, $y = 0.01$ 。

表3 R成分量(d)影响试验

试验	化学组成表示式	R成分 (原料)	d	发光余辉相对强度		合成温度(°C)
				10'	60'	
1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	0	0	57.4	100	1350
2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.01\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.01	78.7	115.4	1340
3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.05	134.8	169.2	1330
4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.1	132.4	158.5	1320
5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.2	109.2	127	1310
6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.3	94.5	102	1280
7	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.5	73.4	96.4	1230
8	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.7\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	$2\text{H}_3\text{BO}_3$	0.7	42.1	74.2	1150
9	$2(\text{Sr}_{0.5} \cdot \text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	0	0	482.4	1263.2	1350
10	$2(\text{Sr}_{0.5} \cdot \text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.05	613	1804	1340
11	$2(\text{Sr}_{0.5} \cdot \text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.1	1034	2542	1320
12	$2(\text{Sr}_{0.5} \cdot \text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.2	807	2326	1310
13	$2(\text{Sr}_{0.5} \cdot \text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.3	721	1742	1250
14	$2(\text{Sr}_{0.5} \cdot \text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.5	501	1271	1200

实验表明, $0 < d \leq 0.7$ 对材料发光强度具有一定影响, 加入量以 $0 < d \leq 0.4$ 为佳。R成分的存在, 从材料的X-光衍射数据分析来看, 对前述材料已知晶体结构化合物组成未产生大的影响, 主要化合物为硅酸盐成分, 但对材料进行元素分析测试, 确认表明R中的硼(B)、磷(P)元素存在于材料中, 即材料中含有硼、磷成分, 按化学组成, 标记为 B_2O_3 和 P_2O_5 。

下面结合部分试验叙述本发明材料:

(一) 兰色长余辉发光材料

当 $M=\text{Sr}$, $M'=\text{Mg}$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.1$, 材料的化学组成表示式为: $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_x \cdot \text{Ln}_y$, 改变x值、Ln的元素及y值, 其试验结果如表4所示

表4

试验	化学组成表示式	余辉相对强度	
		10'	60'
1-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.0001}$	67	114
1-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.0004}$	81	122
1-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.001}$	124	143
1-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}$	136	178
1-5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}$	130	167
1-6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.1}$	91	121
1-7	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.2}$	80	102
2-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.001}$	621	734
2-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.005}$	884	896
2-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.01}$	1130	1175
2-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.04}$	1527	1847
2-5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.1}$	862	859
2-6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.3}$	645	692
3-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.0005}$	592	913
3-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.004}$	927	1754
3-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.01}$	1108	2100
3-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.04}$	1658	3947
3-5	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.08}$	1421	3136
3-6	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.15}$	1215	2306
3-7	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.3}$	823	1214
4-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.0004}$	827	1512
4-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.001}$	1014	1894
4-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.05}$	1472	2246
4-4	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ho}_{0.1}$	1034	1675
5-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Tm}_{0.001}$	289	310
5-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Tm}_{0.05}$	378	420
5-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Tm}_{0.1}$	384	456

续表4

试验	化学组成表示式	余辉相对强度	
		10'	60'
6-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{La}_{0.001}$	204	189
6-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{La}_{0.005}$	235	267
6-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{La}_{0.02}$	269	317
7-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Pr}_{0.001}$	275	292
7-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Pr}_{0.004}$	254	264
7-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Pr}_{0.02}$	250	253
8-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Tb}_{0.001}$	224	267
8-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Tb}_{0.004}$	284	368
8-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Tb}_{0.02}$	230	276
9-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ce}_{0.0017}$	278	367
9-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ce}_{0.007}$	238	262
9-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Ce}_{0.027}$	224	237
10-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Mn}_{0.001}$	264	290
10-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Mn}_{0.005}$	273	287
10-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Mn}_{0.02}$	232	264
11-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Bi}_{0.001}$	254	347
11-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Bi}_{0.005}$	314	472
11-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Bi}_{0.02}$	421	564
12-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Sb}_{0.0016}$	195	227
12-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Sb}_{0.006}$	184	215
12-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Sb}_{0.025}$	147	169
13-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Sn}_{0.001}$	124	138
13-2	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Sn}_{0.005}$	278	367
13-3	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Sn}_{0.02}$	167	236
14-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02} \text{Dy}_{0.01}$	1831	3150
15-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02} \text{Sn}_{0.01}$	1672	2804
16-1	$2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02} \text{Bi}_{0.01}$	1837	4356
比较样品	ZnS:Cu	100	100

上表4试验材料经太阳光、日光灯或紫外灯照射后,呈现出兰色余辉发光;在365nm紫外光激发下,呈现420-550nm宽带发射光谱,峰值469nm附

近;监测 469nm 处,其激发光谱是 450nm 以下的宽带谱,说明该材料对短波光具有较强的吸收能力;经 X-光衍射谱图确定其主要化合物 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$;由于加入的成分不同,光谱的峰值可产生一定的位移。图 1(a)、(b)和图 2 分别是试验 1-4 材料的发射光谱、激发光谱和 X-光衍射谱图,其发射光谱峰值为 469nm;图 3(a)、(b)是试验 3-4 材料的发射光谱、激发光谱,其发射光谱峰值为 470nm。

1. 若在化学组成表示式中 $y=0$,即无 Ln 离子存在,Eu 的加入量对余辉效果有一定的影响,见表 4 中试验 1-1~7 所示。同对比样品 $(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ 相比,该材料呈现一定的长余辉发光效果。进一步实验表明,当 Eu 的摩尔量 x 小于 0.00001 和大于 0.2 时,其发光效果较差,因此给定 $0.00001 \leq x \leq 0.2$ 。

2. 若 $x=0.004$,Ln=Nd,加入量 y 的变化对应的余辉效果见表 4 中试验 2-1~6,加入量 y 以 $0.0001 \leq y \leq 0.3$ 为宜,可以看出余辉强度明显高于试验 1-1~7,这说明 Nd 的加入增加了材料的发光性能。对试验 2-4 材料的发光余辉随时间变化进行双对数余辉特性曲线绘制,该曲线基本是一条直线,达人眼最小可视光度 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ 时间在 20h 以上。

3. 若 $x=0.004$,Ln=Dy,加入量 y 的变化对余辉效果见表 1 中试验 3-1~7,加入量以 $0.0001 \leq y \leq 0.3$ 为宜,可以看出余辉强度明显高于试验 1-1~7,这说明 Dy 的加入增加了材料的发光性能。对试验 3-4 材料的发光余辉随时间变化进行双对数余辉特性曲线绘制,该曲线基本是一条直线,见图 4 所示,达人眼最小可视光度的时间在 35h 以上。

4. 若 $x=0.004$,Ln 分别为 Ho、Tm、La、Pr、Tb、Ce、Mn、Bi、Sb、Sn 及双元素 Nd、Dy;Nd、Sn;Dy、Bi,其加入量 y 对应的余辉效果分别见表 4 之试验 4~16。

以上结果可以看出这类材料的发光余辉效果均明显优于对比材料。特别是加入 Nd、Dy、Ho、Bi、Sn 其效果更为显著。根据上述材料的晶体结构和主要化合物,该兰色体系材料的化学表示式为 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu、Ln}$ 。

二、黄色长余辉发光材料

当 $M=\text{Ca}$, $M'=\text{Mg}$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.15$,材料的化学组成

表示式为： $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_x \cdot \text{Ln}_y$ ，改变x值、Ln的元素及y值，其试验结果如表5所示。

表5

试 验	化 学 组 成 表 示 式	余辉相对强度	
		10'	60'
1-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.0001}$	127	217
1-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.0004}$	201	404
1-3	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.001}$	238	417
1-4	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	223	389
1-5	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.01}$	152	345
1-6	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.1}$	56	127
1-7	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.2}$	45	87
2-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.0005}$	387	1071
2-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.01}$	832	1324
2-3	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.05}$	914	1451
2-4	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.15}$	597	921
3-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Nd}_{0.002}$	512	714
3-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Nd}_{0.01}$	490	837
4-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Ho}_{0.01}$	482	694
4-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Ho}_{0.05}$	531	728
5-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Tm}_{0.01}$	417	623
5-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Tm}_{0.05}$	465	704
6-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Ce}_{0.0015}$	317	572
6-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Ce}_{0.06}$	354	643
7-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Sn}_{0.001}$	397	845
7-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Sn}_{0.004}$	492	897
8-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Bi}_{0.001}$	426	823
8-2	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Bi}_{0.004}$	549	864
9-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.02} \text{ Nd}_{0.01}$	965	1534
10-1	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{ Dy}_{0.02} \text{ Bi}_{0.01}$	873	1424
比较样品	(ZnCd)S:Cu	100	100

上表5试验材料经太阳光、日光灯或紫外灯照射后，呈现黄色余辉发光；在365nm紫外光激发下，呈现420~650nm宽带发射光谱，峰值535nm附近；监测535nm处，其激发光谱是500nm以下的宽带谱，说明该材料对短波光具有较强的吸收能力；经X-光衍射谱图确定主要化合物为 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ；

由于加入的成分不同,其光谱的峰值可产生一定的位移。图5(a)、(b)和图6分别是试验2-3材料发射光谱、激发光谱和X-光衍射谱图,其发射光谱峰值535nm。

1. 若化学组成表示式中 $y=0$,Eu的加入量对余辉效果有一定的影响,见表5中试验1-1~7所示。

2. 若 $x=0.004$,Ln=Dy,加入量 y 的变化对余辉效果见表5中2-1~4所示,可以看出Dy的加入增强了材料的发光性能,实验表明Dy加入量以 $0.0001 \leq y \leq 0.2$ 为佳,图7是试验2-3材料的发光余辉随时间变化的双对数特性曲线。

3. 若 $x=0.004$ 时,Ln分别为Nd、Ho、Tm、Ce、Sn、Bi以及双元素Dy、Nd; Dy、Bi,加入量与余辉效果分别见表5中试验3~10所示,其发光余辉效果均明显优于对比材料。

根据上述材料的晶体结构和主要化合物,该黄色体系材料的化学表示式为 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu、Ln}$ 。

三、绿色长余辉发光材料

当 $M=\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, $M'=\text{Mg}$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.05$,材料的化学组成表示式为 $2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x\text{Ln}_y$,改变 x 值、Ln元素及 y 值,其试验结果如表6所示。

表 6

试验	化 学 组 成 表 示 式	余辉相对强度	
		10'	60'
1-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.0005}$	89.5	226.3
1-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.001}$	105.3	247.4
1-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004}$	89.5	323
1-4	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.01}$	52.6	215
1-5	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}$	42.1	110.5
1-6	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.1}$	21	57.9
2-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.0005}$	562	1515
2-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.004}$	1237	3333
2-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008}$	1206	3158
2-4	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.04}$	1246	3421
2-5	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.08}$	1219	3591
3-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Nd}_{0.0064}$	1127	2815
3-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Nd}_{0.008}$	1212	3032
3-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Nd}_{0.16}$	1146	3012
4-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Ho}_{0.01}$	472	1324
4-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Ho}_{0.05}$	534	1427
5-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Tm}_{0.01}$	567	1624
5-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Tm}_{0.05}$	621	1735
6-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Ce}_{0.0015}$	116	184
6-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Ce}_{0.006}$	95	174
6-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Ce}_{0.02}$	116	216
7-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Sn}_{0.001}$	118	267
7-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Sn}_{0.005}$	234	349
7-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Sn}_{0.02}$	121	254
8-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.0013}$	89.5	231.6
8-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.0053}$	94.7	242
8-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Tb}_{0.021}$	31.6	368
9-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Pr}_{0.0015}$	52.6	136.8
9-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Pr}_{0.006}$	73.7	194.7
9-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Pr}_{0.023}$	89.5	226.3
10-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Bi}_{0.001}$	154	317
10-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Bi}_{0.005}$	282	431
10-3	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Bi}_{0.02}$	297	442
11-1	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.02}$ $\text{Bi}_{0.01}$	2042	4127
比较样品	ZnS:Cu	100	100

上表6试验材料在太阳光、日光灯或紫外灯照射后,呈现绿色余辉发光;在365nm紫外光激发下,呈现430~600nm宽带发射光谱,峰值500nm附近;监测500nm处,其激发光谱是在460nm以下的宽带谱,这说明该材料对短波光具有较强的吸收能力;经X-光衍射数据分析,其衍射谱图与 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 谱图很相近,结合表示式中Sr、Ca摩尔配比,推断其主要化合物为 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$,如图9所示。由于加入成分不同,其光谱峰值可产生一定位移。图8(a)、(b)和图9分别是试验2-5材料的发射光谱、激发光谱和X-光衍射谱图,其发射光谱峰值为500nm。

1. 若在化学组成表示式中 $y=0$,Eu的加入量对余辉效果见表6中试验1-1~6所示。

2. 若 $x=0.005$, $\text{Ln}=\text{Dy}$,加入量 y 的变化对余辉效果见表6中试验2-1~

3. 若 $x=0.005$ 时, $\text{Ln}=\text{Nd}$,加入量 y 的变化对余辉效果见表6中的试验3-1~3,可以看出余辉强度也是很高的,余辉时间也很长。

4. 若 $x=0.005$,Ln分别为Ho、Tm、Ce、Sn、Tb、Pr、Bi,其加入量对余辉强度影响见表6试验4-10。

5. 若 $x=0.005$, $\text{Ln}=\text{Dy}$ 和Bi,其同时加入对发光余辉强度有较大的增强,见表6中试验11。

根据上述材料的晶体结构和主要化合物,该绿色体系材料的化学表示式为: $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}、\text{Ln}$ 。

四、兰绿色—绿黄色长余辉发光材料

当 $\text{M}=\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$, $\text{M}'=\text{Mg}$, $\text{R}=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=2$, $b=1$, $c=2$, $d=0.1$,材料的化学组成表示式为: $2(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_x、\text{Ln}_y$, $0 \leq z \leq 1$,随着 z 值不同,其材料的发光余辉颜色不同,当 $z=0$ 则为兰色; $z=1$ 则为黄色; $z=0.5$ 则为绿色。随着 z 值从0到1的变化,即改变Sr与Ca的比例,材料的发光颜色则呈现兰到绿到黄色的变化。

1. 表7列出在 $2(\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}、\text{Dy}_{0.02}$ 中,试验Sr与Ca的比例变化对发射光谱峰值的影响,可以看出随

着 z 值从 0~1 的变化, 发射光谱的峰值从 496nm 到 535nm, 致使发光颜色呈现兰、兰绿、绿、绿黄、黄的变化, 见表 7 所示。

表 7

z	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
Sr	Sr	Sr _{0.9}	Sr _{0.8}	Sr _{0.7}	Sr _{0.6}	Sr _{0.5}	Sr _{0.4}	Sr _{0.3}	Sr _{0.2}	Sr _{0.1}	0
Ca	0	Ca _{0.1}	Ca _{0.2}	Ca _{0.3}	Ca _{0.4}	Ca _{0.5}	Ca _{0.6}	Ca _{0.7}	Ca _{0.8}	Ca _{0.9}	Ca
发射光谱 峰值(nm)	469	473	482	485	496	500	505	509	517	532	535

2. 在 $z=0.25$, 选择化学组成表示式 $2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \cdot \text{Ln}_{0.02}$ 试验, 如表 8 中试验 1~6 所示, 其材料呈兰绿色长余辉发光, Ln 离子的加入, 使其发光强度显著增强, 如表 8 中试验 2 与比较样品相比有很大差别, 呈现非常强的兰绿色余辉发光, 其发射光谱、激发光谱见图 11(a)、(b) 所示。

3. 在 $z=0.75$, 选择化学表示式 $2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \cdot \text{Ln}_{0.02}$ 试验, 如表 8 中试验 7-12 所示, 其材料呈黄绿色长余辉发光, Ln 离子的加入, 使其发光强度显著增强, 如表 8 中试验 8 与比较样品相比有明显差别, 其发射光谱、激发光谱见图 12(a)、(b) 所示。

表 8

试验	化 学 组 成 表 示 式	余辉相对强度		发光颜色
		10'	60'	
1	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}$	121	162	兰 绿
2	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02}$	1758	3874	兰 绿
3	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Nd}_{0.02}$	1121	1671	兰 绿
4	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Ho}_{0.02}$	1023	1642	兰 绿
5	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Sn}_{0.02}$	267	342	兰 绿
6	$2(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Bi}_{0.02}$	323	407	兰 绿
7	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}$	171	303	绿 黄
8	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Dy}_{0.02}$	617	1247	绿 黄
9	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Nd}_{0.02}$	517	928	绿 黄
10	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Ho}_{0.02}$	361	808	绿 黄
11	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Sn}_{0.02}$	231	431	绿 黄
12	$2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.01}\text{Bi}_{0.02}$	272	489	绿 黄

五、其它发光

1. 在化学组成表示式中, 当 $M=\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$, 其中 $0 \leq z \leq 1$, $M'=\text{Mg}$, $R=\text{B}_2\text{O}_3$, $a=3, b=1, c=2, d=0.1$, 即 $3\text{MO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_x, \text{Ln}_y$, 该材料呈现兰—黄绿色余辉发光。

表 9 中试验 1 选择 $M=\text{Sr}$, $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Nd}$, 该材料呈兰色余辉发光。图 13(a)、(b) 和图 14 分别是 $3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$ 材料的发射光谱、激发光谱和 X—光衍射谱图, 其发射光谱峰值为 462nm, 主要化合物是 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, 次要化合物是 $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_7$ 。材料的化学表示式: $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Ln}$ 。

表 9 中试验 2 选择 $M=\text{Ca}$, $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Nd}$, 该材料呈现浅绿色余辉发光。图 15(a), (b) 和图 16 分别是 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{Eu}_{0.004}, \text{Dy}_{0.02}$ 材料的发射光谱、激发光谱及 X—光衍射谱图, 其发射光谱峰值 475nm, 主要化合物是 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, 次要化合物是 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。

同样, 当 $M=\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Nd}$, 该材料呈兰绿色余辉发光, 其发光余辉效果见表 9 中试验 3-1、2 所示。

表 9

试验	化 学 组 成 表 示 式	余辉相对强度		发光颜色
		10'	60'	
1-1	$3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02}$	211	489	兰色发光
1-2	$3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	300	579	兰色发光
2-1	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02}$	31.4	56.1	淡绿发光
2-2	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	67.1	146	淡绿发光
3-1	$3(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	173	345	兰绿发光
3-2	$3(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02}$	91	183	兰绿发光
比较样品	$(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ $\text{ZnS}:\text{Cu}$	100 100	100 100	

2. 在化学组成表示式中, 当M代表 $\text{Sr}_{1-z}\text{Ca}_z$, 其中 $0 \leq z \leq 1$, M'代表Mg, M和M'中元素可被0-40%摩尔的Ba、Zn、Cd、Be所取代, 材料可呈现兰、绿、黄等色余辉发光。

M以Sr为主的材料呈现兰—兰绿色余辉, 如表10中的试验1-1~4所示, 其余辉发光效果以 $(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ 为比较样品; M以Ca为主的材料呈现绿—黄色余辉, 如表10中的试验2-1~4所示, 其余辉发光效果以 $(\text{ZnCd})\text{S}:\text{Cu}$ 为比较样品; M以Sr和Ca为主的材料呈现绿色余辉, 如表10中的试验3-1~2所示, 其余辉发光效果以 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 为比较样品。从表上可看出发光强度显著优于比较样品。

表10

试验	化 学 组 成 表 示 式	余辉相对强度	
		10'	60'
1-1	$2(\text{Sr}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	976	1793
1-2	$2\text{SrO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02}$	1170	2104
1-3	$2\text{SrO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	836	1706
1-4	$2(\text{Sr}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	1031	1842
2-1	$2(\text{Ca}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	635	784
2-2	$2\text{CaO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	703	802
2-3	$2(\text{Ca}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.02}$	507	769
2-4	$2\text{CaO} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Be}_{0.1})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	603	726
3-1	$2(\text{Sr}_{0.495}\text{Ca}_{0.495}\text{Zn}_{0.01})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	1083	2835
3-2	$2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot (\text{Mg}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.02}$	1017	2786
比较样品	$(\text{CaSr})\text{S}:\text{Bi}$ (兰) $(\text{ZnCd})\text{S}:\text{Cu}$ (黄) $\text{ZnS}:\text{Cu}$ (绿)	100 100 100	100 100 100

3. 当M=Ba, a=5, b=0, c=8, R= B_2O_3 , d=0.1, 材料表示式为 $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$

• $0.1B_2O_3:Eu_x, Ln_y$, 选择 $x=0.01$, $Ln=Dy$, $y=0.02$, 试验合成材料呈浅绿色发光, 其主要化合物为 $Ba_5Si_6O_{21}$ 。其发射光谱、激发光谱如图 17(a)、(b) 所示, 表 11 为其余辉相对效果。用 Ca、Sr、Zn、Cd、Be 取代部分 Ba 也有长余辉发光效果。

表 11

试验	表示式	余辉相对强度	
		10'	60'
1-1	$Ba_5Si_6O_{21}:Eu, Dy$	87.4	174
比较样品	$ZnS:Cu$	100	100

4. 当 $M=Zn$, $R=B_2O_3$, $a=2$, $b=0$, $c=1$, $d=0.1$, $Ln=Dy$ 和 Mn , $x=0.01$, $y=0.02$, 试验合成材料呈浅绿色余辉发光, 其主要化合物为 $Zn_2SiO_4:Eu, Dy, Mn$, 其余辉发光效果见表 12 所示。用 Ca、Sr、Ba、Cd、Be 取代部分 Zn 也有长余辉发光效果。

表 12

试验	表示式	余辉相对强度	
		10'	60'
1-1	$Zn_2SiO_4:Eu, Dy, Mn$	32.6	95.8
比较样品	$ZnS:Cu$	100	100

在材料的合成中, 制成同一化合物时, 使用含有 Mg 元素的原料中, 用碱式碳酸镁比氧化镁制得的材料发光强度要高 50% 以上。

本发明还发现在材料的原料中加入其重量 0-15% 的其它化合物成分参与固相反应, 有助于提高产品的长余辉发光强度, 改善产品的合成质量, 而不影响材料的主要晶体结构。在绿黄材料中加入一些化合物的效果如表 13 所示。

表 13 试验选用绿黄材料, 取 $M=Sr_{0.5}Ca_{0.7}$, $M'=Mg$, $R=B_2O_3$, $Ln=Dy$, $a=2.5$, $b=1.2$, $c=2.5$, $d=0.1$, $x=0.02$, $y=0.1$ 。

表13 其它化合物的加入影响试验

试验	化学组成表示式	加入成分	加入量 (mol)	发光余辉相对强度	
				10'	60'
1	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	0	0	643	1374
2	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	NH_4Cl	0.1	684	1427
3	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	NH_4F_2	0.1	672	1395
4	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	Li_2CO_3	0.05	693	1432
5	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	SrF_2	0.1	675	1398
6	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	CaF_2	0.1	663	1388
7	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	CaSO_4	0.1	670	1391
8	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	SrSO_4	0.1	675	1382
9	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	SrHPO_4	0.1	682	1407
10	$2.5(\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{O}) \cdot 1.2\text{MgO} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}_{0.02}\text{Dy}_{0.1}$	CaHPO_4	0.1	667	1379

在化学组成表示式中的其它组合中,同样也可发现这些化合物的加入或多或少地影响余辉效果。

本发明的材料具有良好的耐水性能和稳定性,在同一条件下,将现有技术的铝酸盐长余辉材料和本发明的硅酸盐长余辉材料分别放入水中,发现铝酸盐材料三天后即开始水解,一周后将完全分解,丧失发光性能,而硅酸盐材料在同样条件下3个月后未见分解,仍可见发光。

本发明产品可广泛用于室内外的各种长余辉发光制品,作为夜间或黑暗条件的指示标识和装饰美化,该材料可与涂料、塑料、橡胶、油墨等介质结合,在建筑、交通、装饰装修、消防应急、日用品、钟表、渔具、玩具等领域,具有较好用途。

本发明与现有技术相比具有三大特点:

(1) 发明了以硅酸盐为主要基质成分的新型体系长余辉发光材料,具有较高的化学稳定性和耐水性能,并实现了兰、兰绿、绿、绿黄、黄的多种颜色长余辉发光。

(2) 在该体系材料中,发现了多种离子对镨离子发光的显著增强作用,提高了材料的发光性能。

(3) 硼和磷元素化合物的添加,进一步改善了材料的发光性能。

图表说明：

图1表示 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图2表示 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 材料的 X-光衍射谱

图3表示 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图4表示 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的余辉特性曲线

图5表示 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图6表示 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的 X-光衍射谱

图7表示 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的余辉特性曲线

图8表示 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图9表示 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的 X-光衍射谱

图10表示 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的余辉特性曲线

图11表示 $(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图12表示 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图13表示 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图14表示 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu Dy}$ 材料的 X-光衍射谱

图15表示 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

图16表示 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu Dy}$ 材料的 X-光衍射谱

图17表示 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu Dy}$ 材料的发射光谱 (a) 和激发光谱 (b)

实施例

例1. $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}$ 材料的合成和分析结果
原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	1.996	SrCO_3	294.6克
Mg	1	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97.1克
Si	2	SiO_2	120克
B	0.2	B_2O_3	6.96克
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704克

将其研细混匀后,装入氧化铝坩埚,置入高温炉中,通入氨气 (NH_3),于 1350°C 烧结3小时,冷却,再将烧成物粉碎,100目筛网过筛,制得实

例材料。

该实例材料外观呈灰白色，经太阳光照射后，在暗处呈现出兰色余辉发光；材料进行发光余辉强度测量，如表4中实验1-4所示；对实例材料进行光谱和结构测试，如图1(a)、(b)和图2分别是实例材料的发射光谱、激发光谱和X-光衍射谱图，该材料的主要晶体结构是黄长石的结构，其化合物是 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 。根据其主要化合物，确定材料的化学表示式 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 。

例2. $2\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}\text{Dy}_{0.04}$ 材料的合成和分析结果

原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	1.96	SrCO_3	289.3克
Mg	0.996	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	96.7克
Si	2	SiO_2	120克
B	0.2	H_3BO_3	12.56克
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704克
Dy	0.04	Dy_2O_3	7.46克

将其在乙醇溶液中研细混匀烘干后，装入氧化铝坩锅，置于高温炉中，通入氨气(NH_3)，于1350℃烧结3小时，冷却，烧成物粉碎，100目筛网过筛，制得实例材料。

该实例材料外观呈灰白色，经日光灯照射后，在暗处呈现出很强的兰色余辉发光；材料的发光余辉相对强度如表4中试验3-4所示，其强度值明显高于实例1；材料的余辉时间长，如图4所示；图3(a)、(b)为材料的发射光谱、激发光谱；材料的主要化合物为 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ，与例1相同，因此确定材料的化学表示式 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}、\text{Dy}$ 。

例3. $\text{SrO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Eu}_{0.004} \text{Nd}_{0.01}$ 材料的合成原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	0.993	SrCO_3	146.6克
Mg	2.993	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	290.6克
Si	2	SiO_2	120克
P	0.1	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	13.2克
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704克
Nd	0.01	Nd_2O_3	1.68克

将其在丙酮溶液中研细混匀烘干后,装入氧化铝坩埚,置于高温炉中,通入氢气(H_2),于 1350°C 烧结3小时,冷却,烧成物粉碎,100目筛网过筛,制得实例材料。

该实例材料经紫外灯照射后,呈较强的兰色余辉发光,经X-光衍射分析,其主要化合物成分为 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和 Mg_2SiO_4 。因此材料采用化学组成表示式 $\text{SrO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Eu}、\text{Nd}$ 。

例4. $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.004} \text{Dy}_{0.05}$ 材料的合成和分析结果
原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Ca	1.946	CaCO_3	194.6克
Mg	1	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97.1克
Si	2	SiO_2	120克
B	0.3	H_3BO_3	18.84克
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.764克
Dy	0.05	Dy_2O_3	9.325克

将其研细混匀后,装入氧化铝坩埚,置于高温炉中,通入氢气和氮气($\text{H}_2 30\% + \text{N}_2 70\%$),于 1320°C 烧结5小时,冷却,烧成物粉碎,100目筛网过筛,制得实例材料。

该实例材料外观呈浅黄色,经日光灯照射后,在暗处呈现出很强的黄色余辉发光;材料的发光余辉相对强度值如表5中试验2-3所示,其强

度明显高于表5中的试验1-4,其发射光谱、激发光谱如图5(a)、(b)所示;材料的余辉时间长,图7为材料的余辉特性曲线;材料的主要化合物为 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$,如图6所示,因此确定材料的化学表示式

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}、\text{Dy}$ 。

例5. $1.5\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.004}\text{Ho}_{0.08}$ 材料的合成原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Ca	1.5	CaCO_3	150克
Mg	3	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	291.3克
Si	2	H_2SiO_3	156克
B	0.15	B_2O_3	10.44克
Eu	0.004	Eu_2O_3	0.704克
Ho	0.08	Ho_2O_3	15.1克

该实例材料合成制备方法同例1。

该材料经紫外灯照射后,呈浅黄色余辉发光;经X-光衍射分析,其化合物成分是 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 、 CaMgSiO_4 和 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 。材料的化学组成表示式 $1.5\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}、\text{Ho}$ 。

例6. $2(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.08}$ 原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	1	SrCO_3	147.6克
Ca	1	CaCO_3	100克
Mg	1	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97.1克
Si	2	SiO_2	120克
B	0.1	H_3BO_3	6.28克
Eu	0.005	Eu_2O_3	0.88克
Dy	0.08	Dy_2O_3	14.92克

将其研细混匀后,装入氧化铝坩埚,置于高温炉中,通入氨气(NH_3),于 1330°C 烧结3小时,冷却,烧成物粉碎,100目筛网过筛,制得实例材料。

该实例材料呈浅绿色,经日光灯照射后,呈现出很强的绿色余辉发光;其发光余辉相对强度如表6所示,其发射光谱、激发光谱和X-光衍射

光；其发光余辉相对强度如表6所示，其发射光谱、激发光谱和X-光衍射图如图8(a)、(b)和图9所示；材料的余辉时间长，图10为材料的余辉特性曲线。材料化学表示式为 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$ 。

例7. $2(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2.3\text{SiO}_2 \cdot 0.05\text{P}_2\text{O}_5:\text{Eu}_{0.01} \text{Nd}_{0.02}$ 材料的合成

原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	0.5	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	105.8克
Ca	1.5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	354克
Mg	1	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	256.4克
Si	2.3	硅胶	138克
P	0.1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11.5克
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76克
Nd	0.02	Nd_2O_3	3.36克

该实例材料合成制备方法同例1。

该材料经日光灯照射后，呈现绿黄色余辉发光；材料的X-光衍射谱图与例6中图9很相似，因此推断其化合物为 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ，其化学表示式 $(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Nd}$ 。

例8. $3\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0.01}\text{Ho}_{0.08}$ 材料的合成

原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	634.8克
Mg	1	MgO	40.3克
Si	2	H_2SiO_3	156克
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76克
Ho	0.08	Ho_2O_3	15.1克

该实例材料合成制备方法同例1。

该实例材料经太阳光照射后，呈兰色余辉发光，材料的主要化合物成

分 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、次要化合物 $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{SiO}_7$ ，材料的化学表示式

$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Ho 。以等摩尔的碱式碳酸镁代替氧化镁，其合成材料的余辉强度高 75%。

例 9.2 $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{O} \cdot (\text{Mg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2})\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01}$

$\text{Dy}_{0.02} \text{Bi}_{0.01}$ 材料的合成

原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Sr	1.3	SrCO_3	177.1 克
Ca	0.8	CaCO_3	80 克
Mg	0.8	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	77.7 克
Cd	0.2	CdO	25.7 克
Si	2.5	SiO_2	150 克
B	0.2	B_2O_3	6.96 克
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76 克
Dy	0.02	Dy_2O_3	3.73 克
Bi	0.01	Bi_2O_3	2.33 克

在以上混合原料中，加入其重量 5% 的 NH_4Cl ，研细并混匀后，烧结工艺如例 1，制备出的材料，经太阳光照射后，呈现很强的兰绿色余辉发光。

例 10. $5\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.01} \text{Dy}_{0.02}$ 材料的合成

原料配比

元素	摩尔数	原料	数量
Ba	5	BaCO_3	985 克
Si	8	SiO_2	480 克
B	0.2	B_2O_3	6.96 克
Eu	0.01	Eu_2O_3	1.76 克
Dy	0.02	Dy_2O_3	3.73 克

该实例材料的合成制备方法同例 1，经太阳光照射后，在暗处呈现浅绿色余辉发光，材料的化合物为 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ ，其化学表示式为 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}$ 、 Dy 。

图 1

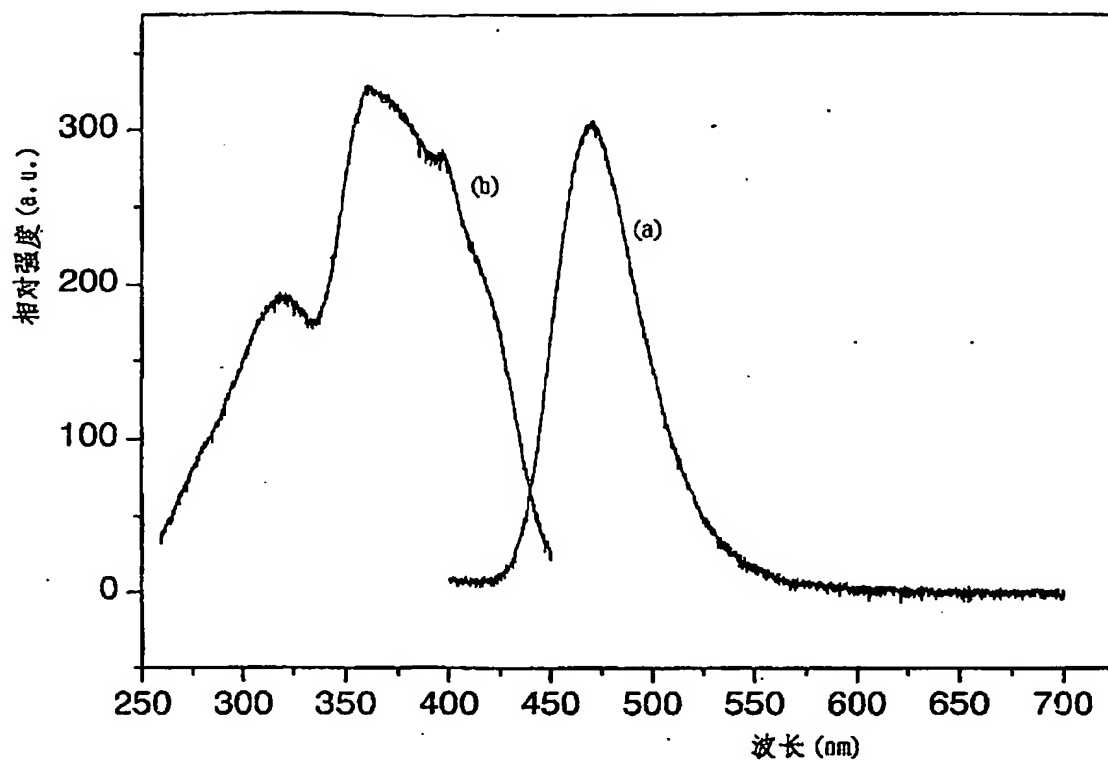


图 2

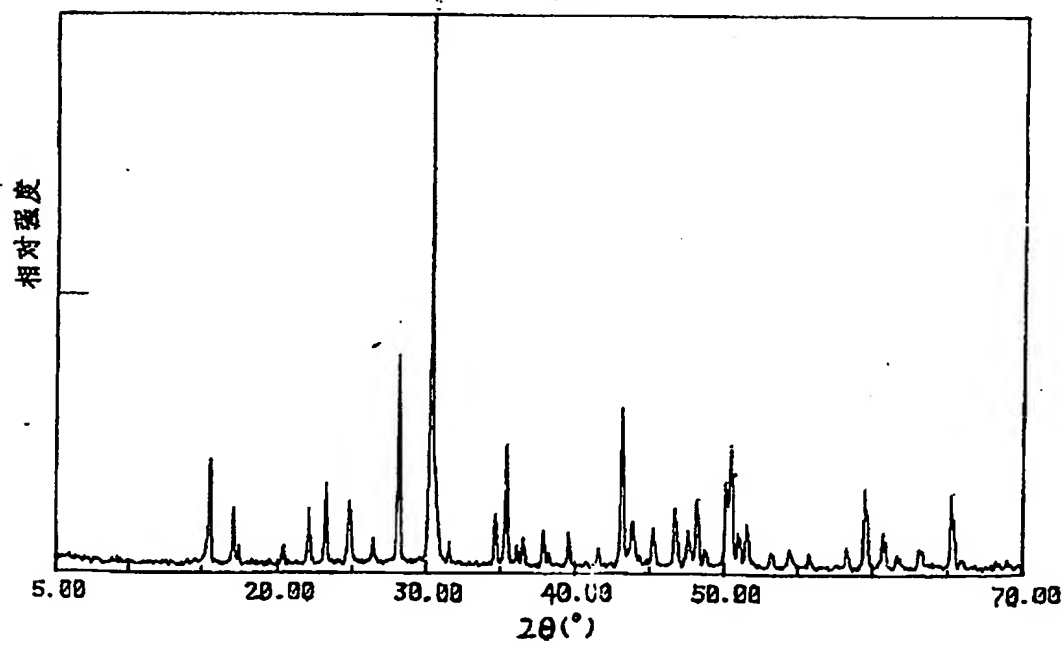


图 3

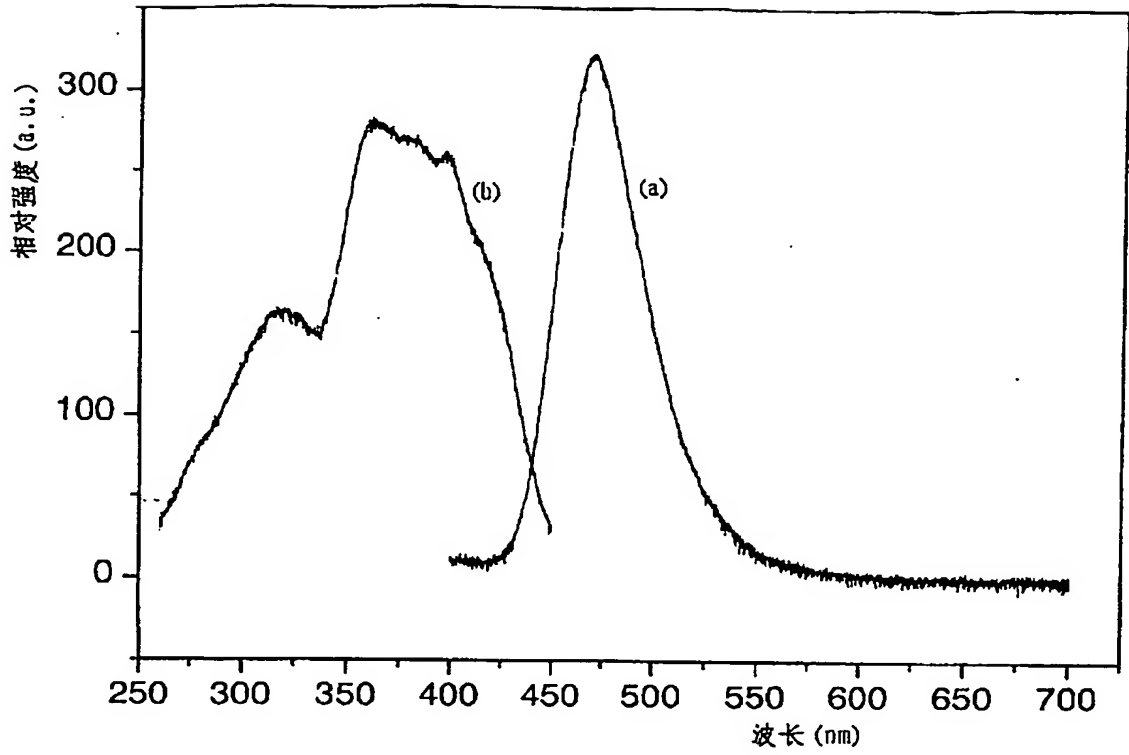


图 4

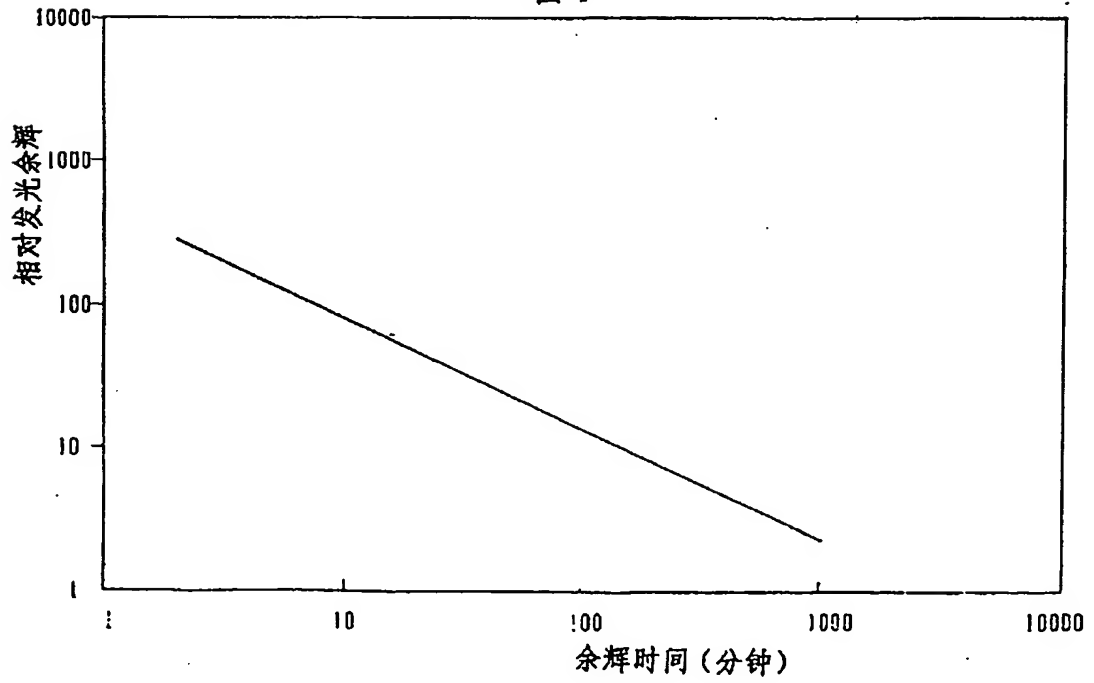


图 5

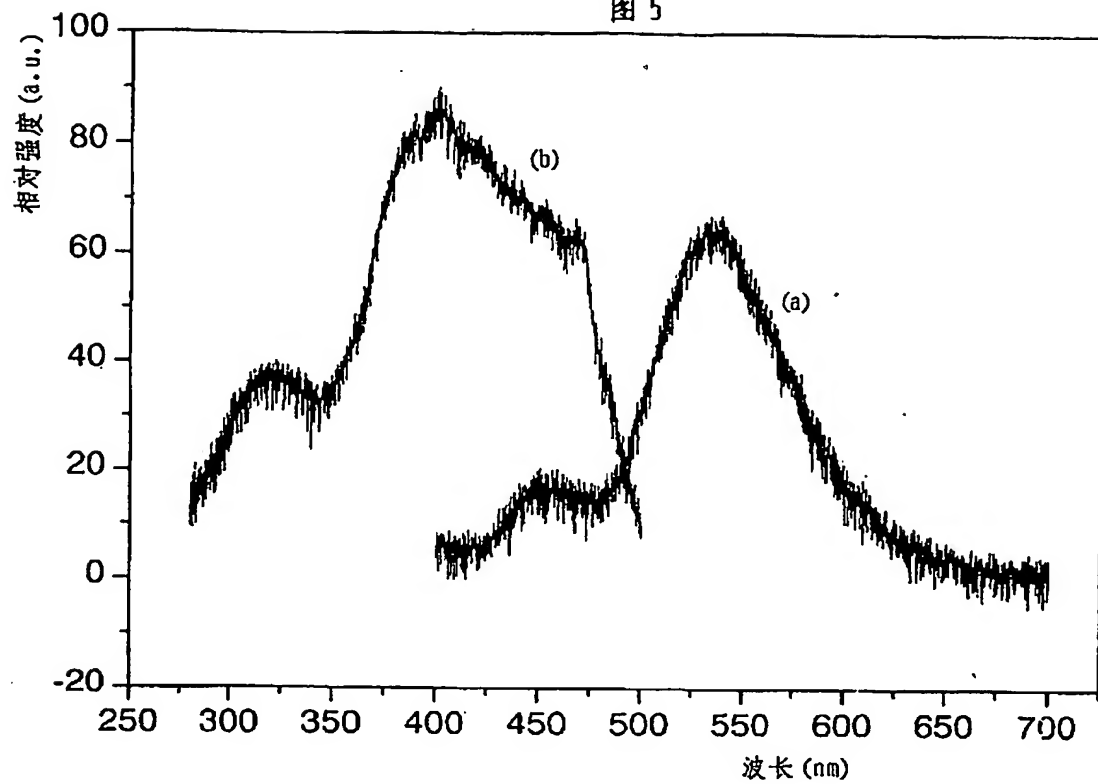


图 6

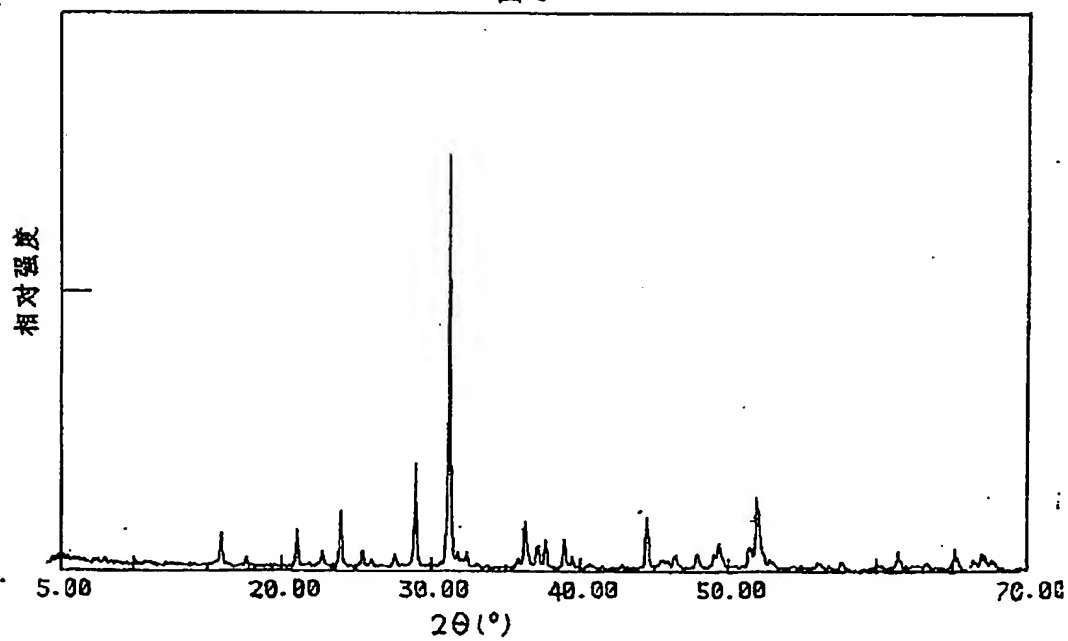


图 7

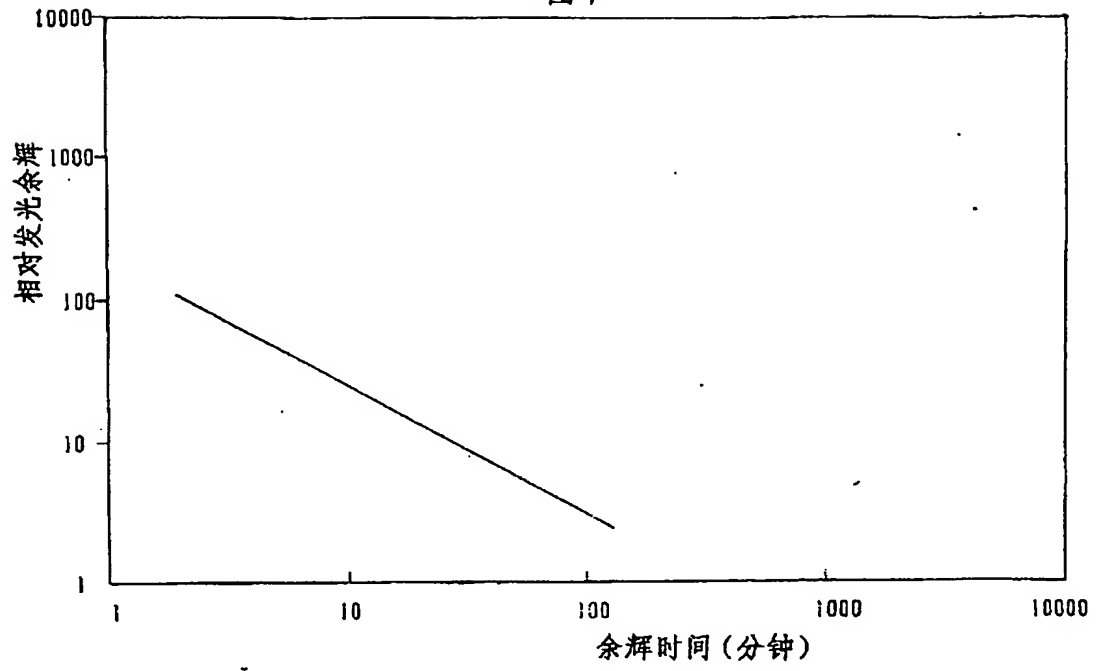


图 8

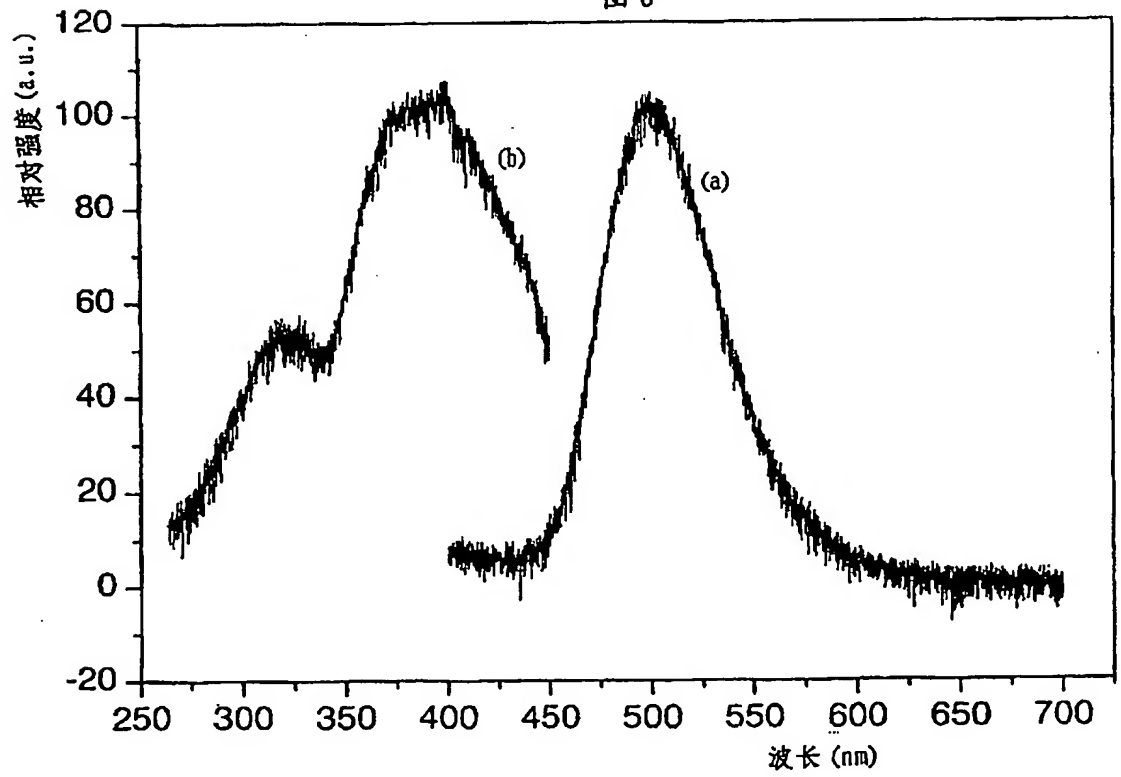


图 9

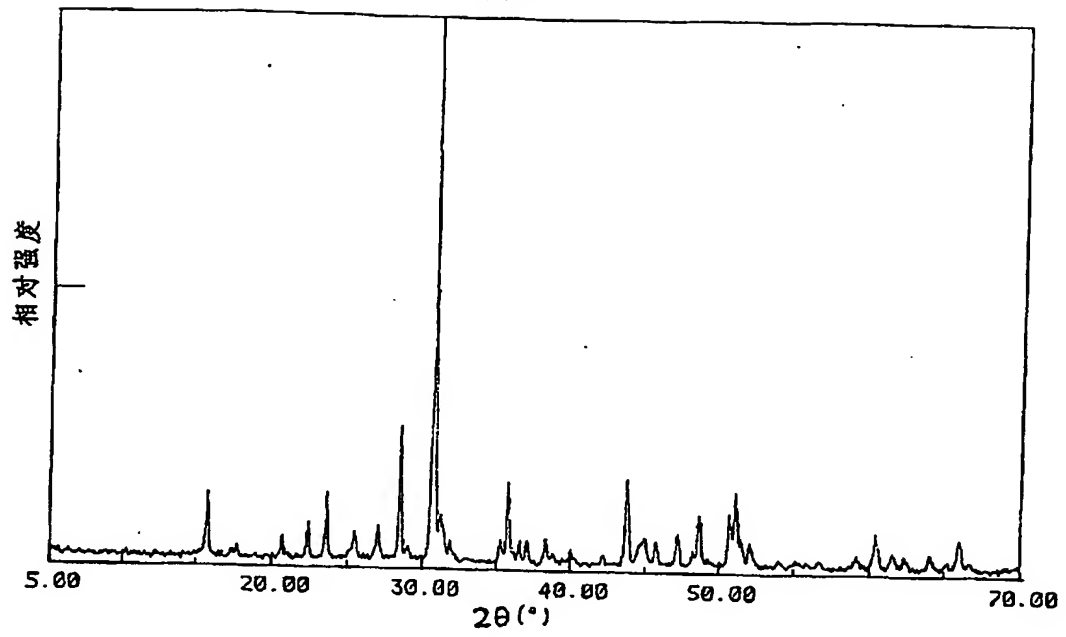


图 10

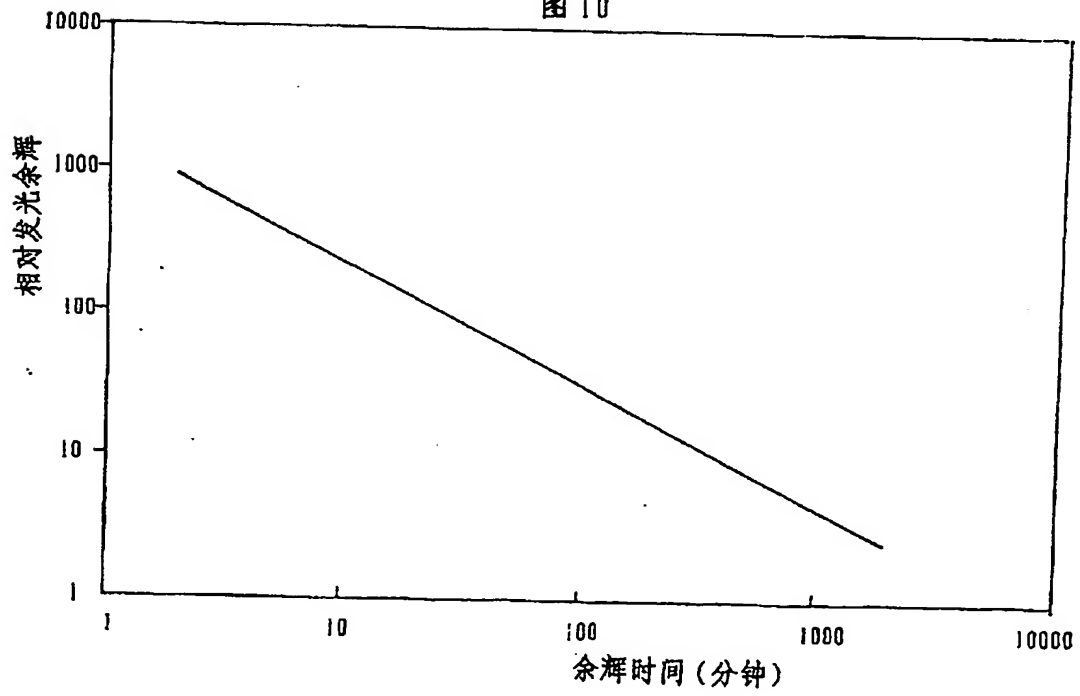


图 11

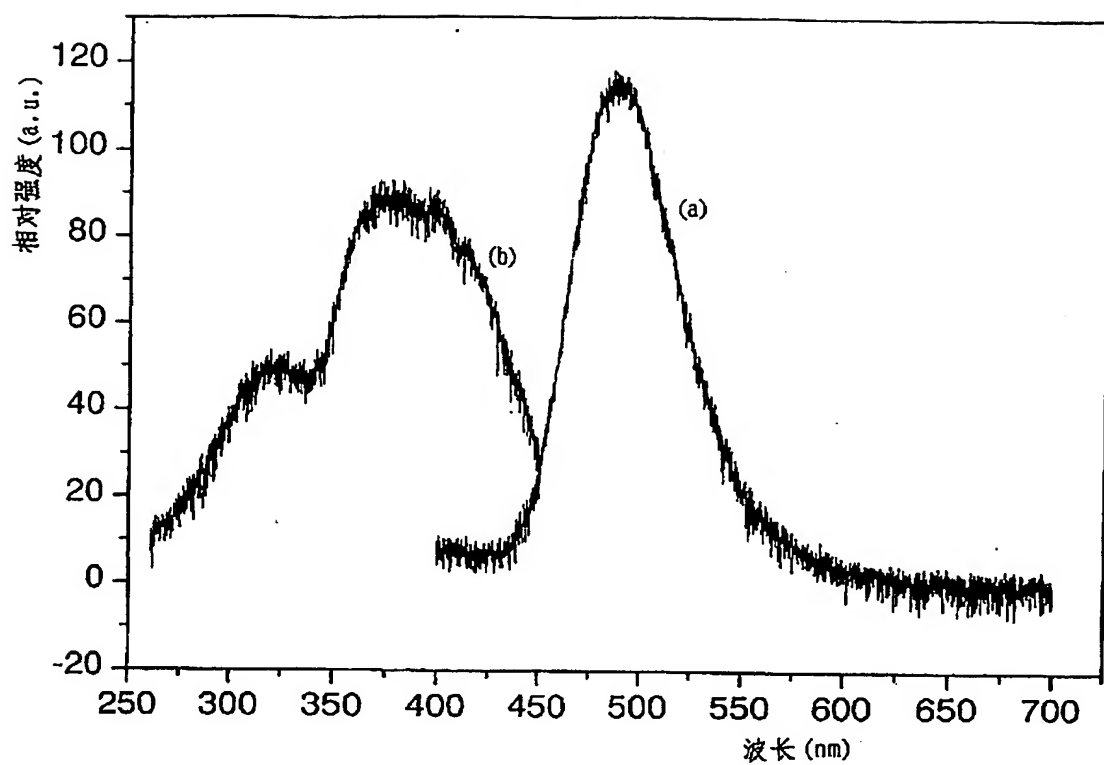


图 12

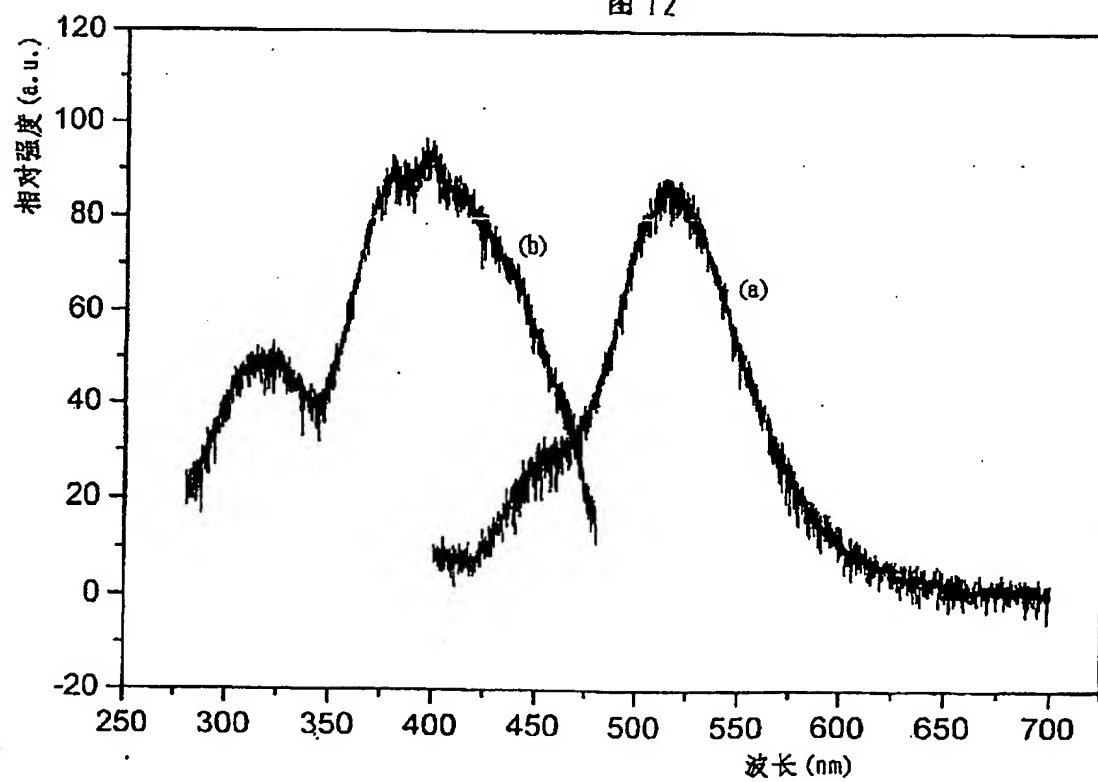


图 13

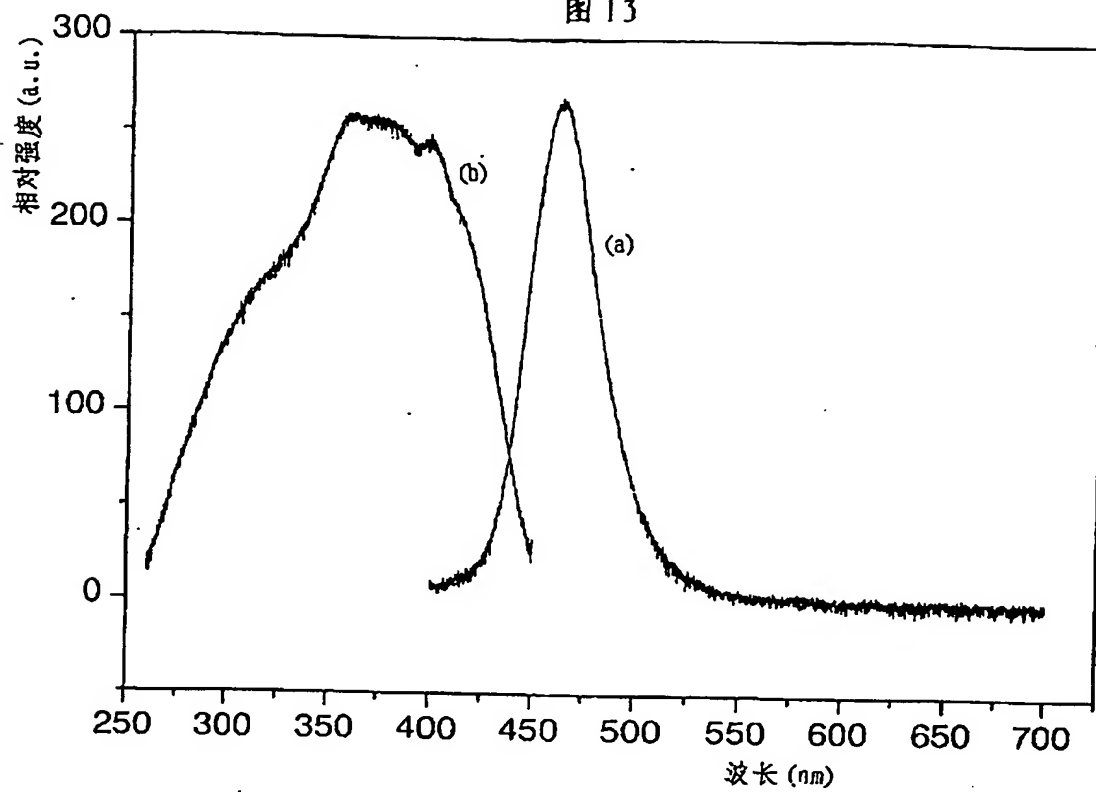


图 14

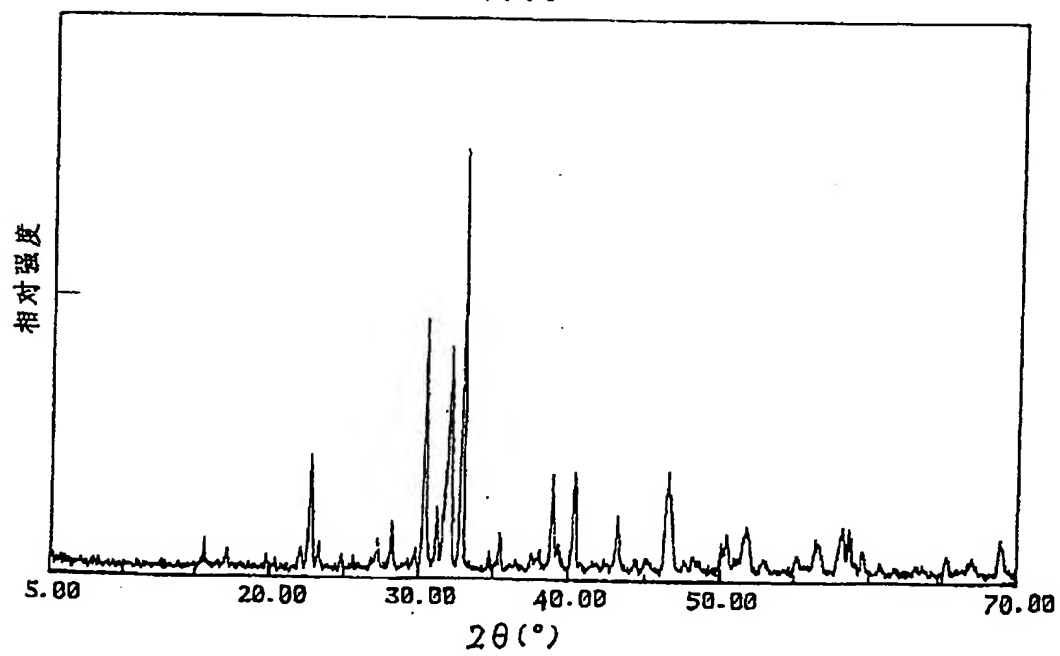


图 15

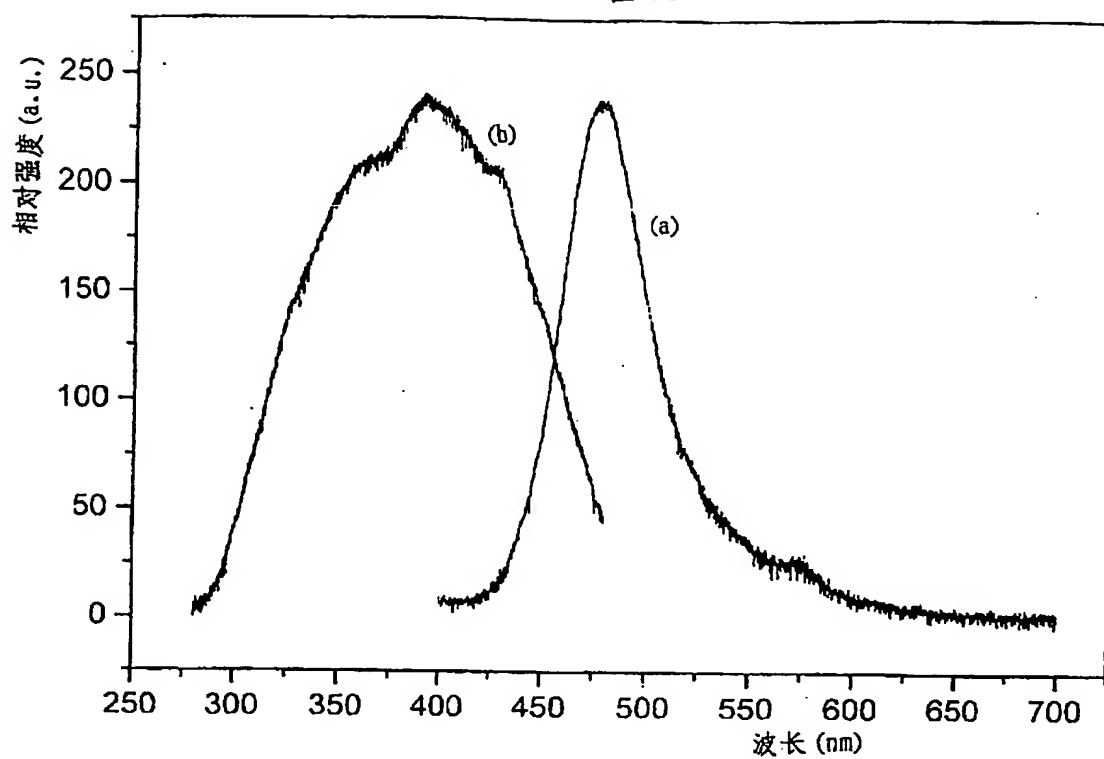


图 16

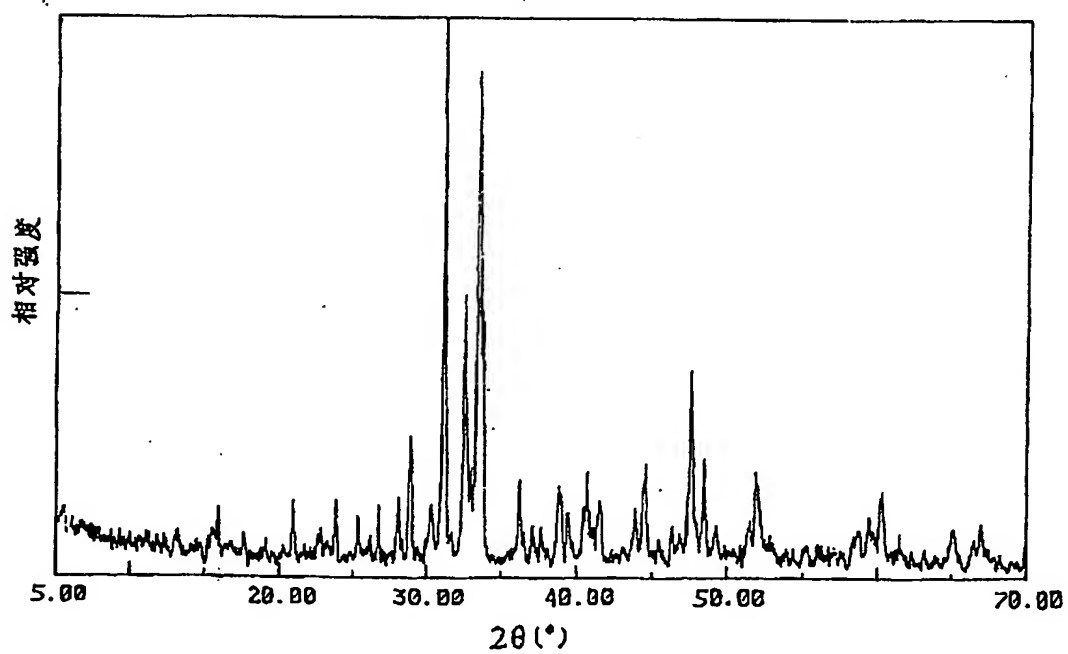


图 17

